

纤维素还原氯酸钠制备二氧化氯的研究*

杜小旺¹, 程先华², 蒋昊翱¹

(1. 重庆师范大学化学学院, 重庆 400047; 2. 成都石室中学, 成都 610041)

摘要:以纤维素(棉花)、氯酸钠、硫酸为原料,在投料比(物质的量比)为 $n(\text{NaClO}_3) : n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n = 20 : 1$ 、硫酸浓度为 5 mol/L 、反应温度为 90°C 、反应时间为 90 min 的条件下,二氧化氯的产率可达 93.60% 。结果表明,以纤维素(棉花)还原氯酸钠是制备二氧化氯的一种新途径。

关键词: 二氧化氯; 纤维素; 反应条件

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2006)03-0067-03

Study on Preparation of Chlorine Dioxide by Using Cellulose as a Reducing Agent

DU Xiao-wang¹, CHENG Xian-hua², JIANG Hao-xuan¹

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047;

2. ChengDu ShiShi Middle School, Chengdu 610041, China)

Abstract: Cellulose, sodium chlorate and sulfuric acid are used as raw material for preparing chlorine dioxide in a large number of experiments. It is found that when the ration in mole between sodium chlorate and cellulose is $20 : 1$, concentration of sulphuric acid is $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the temperature is 90°C and the reacting time is 90 minutes, the yield of chlorine dioxide can reach 93.60% . So reducing sodium chlorate by using cellulose as a reducing reagent is a new method of preparing chlorine dioxide.

Key words: chlorine dioxide; cellulose; conditions of reaction

二氧化氯(ClO_2)是与氯气有类似的刺激性气味,熔点 214 K ,沸点 283 K ,在室温下以气体形式存在,为一种黄绿色气体,当浓度增加时,颜色变为橙红色,气体二氧化氯有很高的化学活性。二氧化氯易溶于水,在 20°C 下溶解度为 107.98 mg/L ,而且是唯一大量生产的卤素氧化物,其液体和气体对温度、压力和光均较敏感,在液态和溶液中不聚集成大分子,其密度为 1.64 g/cm^3 ,表面张力为 $3.31 \times 10^{-7} \text{ N/cm}$,介电常数为 7.0 ,易溶于水生成 $\text{ClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水合物,在室温下每天约有 $2\% \sim 10\%$ 的离解率^[1]。

二氧化氯是一种优良的消毒剂,是继第一代消毒剂液氯,第二代消毒剂优氯,第三代消毒剂氯精后重点应用的第四代消毒剂,被世界卫生组织列为 A_1

级广普、安全和高效消毒剂^[2],广泛应用于饮用水消毒、纸浆和纤维素漂白,食品加工、蔬菜水果保鲜、工业冷却和废水处理、注水采油和油井解堵、卫生防疫消毒和临床消毒灭菌、水产养殖的水体消毒等诸多方面,是一种很有发展前途的消毒剂^[3]。氯气及次氯酸钠对饮用水和其它工业用水消毒所产生的副作用引起了人们的广泛关注,因此,使用毒副作用极低的二氧化氯进行消毒已成为当今水处理领域的主流。二氧化氯发生器主要用于对饮用水消毒和污水处理等,传统饮用水消毒使用的氯消毒剂在处理原水时会有大量的卤代烃产生,包括三卤甲烷如氯仿以及二氯乙腈等,同样也具有致癌或致突变作用,而二氧化氯是强氧化剂,在水中对有有机物的氧化降解不会产生氯化产物^[4],同时大大降低三氯甲烷的生

* 收稿日期: 2006-01-04

资助项目: 重庆市教育科学技术研究项目(No. 040806)

作者简介: 杜小旺(1963-)男,重庆人,副教授,研究方向为无机合成。

成。另外它还能氧化水中的铁、锰离子以及硫化物,不和水中的酚类反应,不会产生不愉快的气味。二氧化氯尤其适用于对 pH 值较高的软水进行消毒处理,而氯气在 pH 值较高的环境中只能生成消毒效果较差的次氯酸根。二氧化氯用于污水处理,特别是有机物污染严重的水(例如地表水或含腐殖酸的地下水),更能体现其优越性。除了消毒作用外,二氧化氯还可用来控制水中藻类生长,消除混浊,提高絮凝^[5]作用以及去除颜色等,因而二氧化氯是一种有前途的可替代氯及次氯酸钠的水消毒剂。

二氧化氯的制备,分为电解法和化学法^[6],化学法又分为亚氯酸钠氧化法和氯酸钠还原法,前者还可以分为氯化法、酸化法、过氧酸盐氧化法等;后者有 R1 ~ R8 系列法,是以 SO_2 、 NaClO_3 、 CH_3OH 、 HCOOH 、 H_2O_2 、 HCl 等还原剂在强酸性条件下与氯酸钠反应制备 ClO_2 ,这些方法不同程度的存在产率低、副产物多、成本高、安全性能差、产品中 Cl_2 使纯度降低等缺点。作者利用价廉易得的纤维素(棉花)为还原剂,在硫酸作用下,制备出了纯度高、成本低的 ClO_2 。该工艺操作简单,原料利用率高,制备成本低,是制备 ClO_2 的一条新途径^[7]。

1 仪器与药品

(1) 仪器。三颈烧瓶(250 mL),滴液漏斗

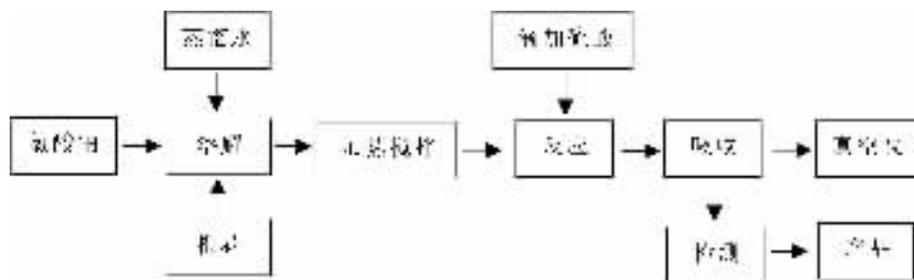


图1 工艺流程图

2.3 实验方法

称取一定量的氯酸钠和一定量的棉花放入三颈烧瓶中,加适量水搅拌溶解,装上盛有浓硫酸溶液的滴液漏斗,水浴加热至一定温度,滴加硫酸溶液,搅拌同时开动真空泵将产生的黄绿色气体引出,用蒸馏水四级吸收,即可制得二氧化氯。

2.4 分析方法

在氯酸钠(NaClO_3)和纤维素溶液中慢慢加入浓 H_2SO_4 可制取纯净的 ClO_2 ,产生的 ClO_2 由稳定的空气流直接送入冰水中,使吸收温度保持在 0°C ,这样可提高吸收效果。

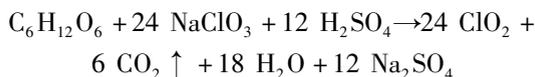
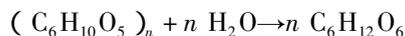
(150 mL),恒温水浴(SY2-4型,北京市医疗设备厂)电动搅拌器(JJ-2型,江苏金坛医疗仪器厂),真空泵(SHZ-C型,河南巩义英峪予华仪器厂),酸度计(pHS-P型,上海精密科学仪器公司),温度计,烧杯,磨口玻璃瓶,1 L容量瓶,500 mL的洗气烧瓶,1 L的气体发生瓶,2 L的硼硅玻璃集气瓶,洗瓶,3孔橡皮塞,玻璃管,滴定管。

(2) 药品。氯酸钠(AR),棉花(AR),硫酸(AR),碘化钾(AR),硫代硫酸钠标准溶液(0.100 0 mol/L),冰醋酸(AR),KI 固体(晶体), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,基准级无水碘酸氢钾[$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$],基准级无水 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,硼酸钠,碘化汞,淀粉指示剂,淀粉,水杨酸,氯化锌,丙酸钠,迭氮化钠,经重升华基准级的碘,琥珀色瓶,棕黑色瓶。

2 实验部分

2.1 反应原理^[8]

纤维素($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n用酸完全水解时,生成唯一的产物葡萄糖^[9],再与 NaClO_3 反应生成二氧化氯。



2.2 工艺流程

制备 ClO_2 的工艺流程如图1所示。

在用醋酸酸化的碘化钾(KI)溶液中,碘离子能被二氧化氯(ClO_2)氧化成 I_2 析出,析出的 I_2 用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准溶液滴定,淀粉作为指示剂。按文献[10,11]用碘量法在不同 pH 值下分步滴定,测定吸收液中的 ClO_2 浓度,计算产率。

3 结果与讨论

3.1 纤维素水解条件的选择

在温度为 25°C , H_2SO_4 浓度为 70% ~ 80% 之间,纤维素水解收率见表1。

实验结果表明:在 25°C ,加入硫酸质量分数为

76%时,纤维素水解收率最高,为90.5%。

3.2 反应条件的选择

实验中影响 ClO_2 产率和纯度的因素较多,将影响反应的因素作为系统因素的可变因素来进行实验,实验水平见表2。

3.3 实验结果

按选取的四因素三水平实验条件,采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验,其结果及极差分析见表3。

表1 纤维素水解因素

	$\text{H}_2\text{SO}_4/\%$	水浴温度/ $^\circ\text{C}$	收率/ $\%$
1	70	25	82.0
2	72	25	85.5
3	74	25	89.0
4	76	25	90.5
5	78	25	88.0
6	80	25	84.5

表2 实验的因素及水平

影响反应因素	1	2	3
A 反应温度/ $^\circ\text{C}$	80	85	90
B $n(\text{NaClO}_3) : n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$	24: 1	20: 1	25: 1
C 反应时间/min	70	80	90
D 体系酸度 (H_2SO_4) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	4	5	6

表3 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

实验号	A	B	C	D	产率/ $\%$
1	1	1	1	1	81.60
2	1	2	2	2	91.80
3	1	3	3	3	89.70
4	2	1	2	3	88.20
5	2	2	3	1	93.20
6	2	3	1	2	89.00
7	3	1	3	2	89.60
8	3	2	1	3	91.20
9	3	3	2	1	85.50
K_1	263.10	259.40	261.80	260.30	
K_2	270.40	276.20	265.50	270.40	
K_3	266.30	264.20	272.50	269.10	
k_1	87.70	86.47	87.27	86.77	
k_2	90.13	92.07	88.50	90.13	
k_3	88.77	88.07	90.83	89.70	
R	2.43	5.60	3.56	3.36	

由表3的实验结果可知,四因素对产生 ClO_2 收率大小的影响顺序依次为: $B > C > D > A$,最佳工艺条件为 $B_2C_3D_2A_2$ 。在最佳的工艺条件下制取 ClO_2 即可获得较高的收率,为此作者做了验证实验,结果见表4。

表4 验证实验结果

编号	投料比 $n(\text{NaClO}_3) : n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	产率/ $\%$	纯度/ $\%$
1	20: 1	93.60	95.5
2	20: 1	93.55	95.8

4 影响反应的因素

4.1 物料配比

NaClO_3 和纤维素(棉花)物质的量的是影响产品的产率的最主要因素,反应中加入稍过量的纤维素(棉花)可以使反应进行完全,比例为20:1为好。

4.2 反应温度

反应温度对反应的速度、产率都有影响。常温下将反应物混合,滴加浓 H_2SO_4 , 50°C 前几乎不反应,超过 50°C 才有 ClO_2 气体生成。温度升高,反应速度明显加快,但温度过高,反应剧烈不宜控制,而且有大量酸雾被吸入吸气瓶,影响产品的产率。因此温度在 90°C 为最佳反应温度,速度快,产率高。

4.3 反应酸度

反应酸度提高,可以使 NaClO_3 的氧化性增强,反应速度加快,产率提高。但酸度过高,反应激烈,不宜控制 ClO_2 的生成速度。 ClO_2 不能被迅速吸收而失败,使产率降低,适宜的酸度为 5 mol/L 。

4.4 反应时间

反应时间对产品的产率有较大影响,随着反应时间的进行,烧瓶中溶液的颜色由黄绿色逐渐变浅,90 min已经变透明,表明反应趋于完成。

4.5 吸收液温度

ClO_2 易溶于水,低温下有各种水合物,在相同分压时随温度的降低在水中的溶解度增大,本实验采用文献[12]的气体吸收方法,不用冰水浴而直接将 ClO_2 通入冰水中,使吸收温度保持在 0°C ,大大提高了吸收效果,第一级吸收 ClO_2 溶液的浓度一般在 $10.5 \sim 13.5 \text{ g/L}$,第四级吸收 ClO_2 的浓度小于 98 mg/L ,可以认为 ClO_2 被完全吸收。

5 结论

NaClO_3 在强酸介质中,利用纤维素为原料,可以制备高产率二氧化氯^[13],该方法成本低,原料广泛存在,反应易控制。最佳反应条件是:氯酸钠与纤维素(棉花)的物质的量的比为20:1,反应时间90 min,温度 90°C ,液体硫酸浓度为 5 mol/L ,在此条件下,产率为93.60%左右,纯度可达95.5%以上。

参考文献:

- [1] 刘佩珠. 二氧化氯生产技术进展[J]. 现代化工, 1991, 13(1) 33.
- [2] 黄君礼. 新型消毒剂处理饮用水的研究[J]. 环境科学丛刊, 1992, 13(1) 82-88.
- [3] 陈寿椿. 重要无机化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 1082-1083.
- [4] AIETA E M, BERG J D. Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment[J]. J AWWA, 1986, 78(6) 62-72.
- [5] 黄君礼. 二氧化氯在饮用水消毒中的应用前景[J]. 环境化学, 1993, 12(5) 350-355.
- [6] 黄君礼. 新型水处理剂——二氧化氯技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 42-260.
- [7] 邓玉良. 二氧化氯的生产和应用评述[J]. 化学世界, 2002, 43(1) 46-49.
- [8] 马玉翔, 范迎菊. 蔗糖还原法制备二氧化氯的实验条件研究[J]. 化学世界, 2003, 44(8) 406.
- [9] MORRISON R T, BOYD R N. Organic Chemistry[M]. 3rd ed. New York: Allyn and Bacon, 1973. 941.
- [10] 黄君礼. 二氧化氯分析技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000. 15-26.
- [11] 武汉大学. 分析化学实验[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2002. 128.
- [12] 万金泉. 实验室制备二氧化氯的新方法[J]. 纸和造纸, 2000, 36(1) 55.
- [13] RAUNEL T, DANIEL H, JOSEL O, et al. Biochemical Method for Chlorine Dioxide Determination[J]. Analytical Biochemistry, 1996, 241(5) 18-22.

(责任编辑 许文昌)